

オキシンの付加した金属オキシン錯体に関する研究

著者	大木 昭八郎
号	276
発行年	1970
URL	http://hdl.handle.net/10097/23561

氏名・（本籍）	おおきしゅうはちろう 大 木 昭 八 郎
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 第 2 7 6 号
学位授与年月日	昭和 4 5 年 4 月 2 8 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最 終 学 歴	昭和 3 6 年 8 月 東北大学大学院理学研究科（修士課程）化学専攻修了
学 位 論 文 題 目	オキシンの付加した金属 オキシン錯体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 塩 川 孝 信 教授 斎 藤 一 夫

論 文 目 次

第 1 章	緒 言
第 2 章	オキシクロロホルム溶液中におけるウラニルオキシン錯体
第 3 章	クロロホルム抽出系において生成するウラニルオキシン錯体
第 4 章	クロロホルム抽出系において生成する亜鉛オキシン錯体
第 5 章	クロロホルム抽出系において生成するニッケルオキシン錯体
第 6 章	クロロホルム抽出系において生成するコバルト(Ⅱ)オキシン錯体
第 7 章	結 語

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 言

多数の金属オキシ錯体の中で、ウラニル、スカンジウム、トリウム等のそれは特異な組成を持つことで知られている。即ち、それらの錯体の組成は常識的に考えられるキレートの組成、 MO_xn (M は n 価の金属イオン、 O_x^- はオキシネートイオン)に更に1分子のオキシシが付加した、 MO_xnHO_x であり、いわゆる単純なキレート組成のものは多少とも特殊な合成法を経なければならぬか、あるいは、現在のところ合成できない。

これらのオキシシ付加キレートに関しては、以前から、付加しているオキシシがどのように結合しているかということが問題になってきた。現在でも、ウラニルの場合には付加オキシシは一座配位子として配位していることが報告されているが、その他の場合についてはウランとかなり異っていると報告されている程度で、この問題にはいまだに解答が与えられていない。

オキシシクロロホルム溶液が種々の金属イオンの抽出に用いられるようになり、ウラニル、トリウム、スカンジウムもオキシシ錯体として抽出されることが示された。しかし、これらの金属はいわゆるオキシシ付加オキシシ錯体として抽出されるのではなく、単純なキレート組成で抽出されると報告された。このような結論は、それら金属の単純なキレート組成のもの合成が困難で、かえってオキシシ付加錯体の方が極めて容易に合成できること等を考えると必ずしも納得し難い。

本研究では、先ずウラニルオキシシ錯体がクロロホルム溶液中ではオキシシ付加錯体として存在すること、ウラニルの抽出分配系においても有機相中にはオキシシ付加錯体が存在することを示した。更に、このようなオキシシ付加錯体抽出分配系においてはウラニルのみならず、亜鉛、ニッケル、コバルト(II)についても存在することを明らかにした。

第2章 オキシシクロロホルム溶液中におけるウラニルオキシシ錯体

ウラニルオキシシ錯体には、1:3錯体、 $UO_2O_{x2}HO_x$ 、と1:2錯体、 UO_2O_{x2} が知られているが、これらの錯体の化学的性質は必ずしもよくわかっていない点が多い。本章では、これらの錯体のクロロホルムへの溶解度、吸収スペクトルに関して、20℃において研究した。

エタノールを含まない脱水クロロホルムへの1:2錯体の溶解度は $3.99 \times 10^{-4} M$ である。この錯体はエタノールを含む(0.5容量%)脱水クロロホルムへは、 $3UO_2O_{x2} + C_2H_5OH \rightarrow (UO_2O_{x2})_2HO_x + UO_2O_xOH \cdot C_2$ に従って分解して溶解する。水を飽和したクロロホルムへ溶解するときは、 $2UO_2O_{x2} + H_2O \rightarrow UO_2O_{x2}HO_x + UO_2O_x^-OH$ に従って分解して溶解する。

1:3錯体の脱水クロロホルムへの溶解度は、エタノールを含む場合(0.5容量%)は $9.86 \times 10^{-4} M$ 、含まない場合は $8.35 \times 10^{-4} M$ である。1:3錯体の脱水クロロホルム溶液にオキシシを加えるとウランの溶解度が減少する。この時生成する沈殿の組成は $UO_2O_{x2}HO_xCHCl_3$ 。

であるが、溶液中には $\text{UO}_2 \text{Ox}_2 2\text{HOx}$ の組成の錯体が生成する。1 : 4 錯体の生成反応、 $\text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{HOx} + \text{HOx} \rightarrow \text{UO}_2 \text{Ox}_2 2\text{HOx}$ に対する生成定数 (20℃) は、エタノールを含むクロロホルム (0.5 容量%) では $10^{3.27}$ 、エタノールを含まないクロロホルムでは $10^{3.46}$ であった。

1 : 2, 2 : 5, 1 : 3, 1 : 4 錯体のそれぞれの吸収スペクトルを測定することができた。1 : 2 と 2 : 5 錯体の吸収スペクトルは互によく似ているが、ウランに対するオキシンの結合比が大きくなるに従って、吸光度が全体として大きくなる傾向がある。

1 : 3 錯体のクロロホルム溶液にオキシンを加えたときの吸収スペクトルの変化からも 1 : 4 錯体の生成が示された。エタノールを含むクロロホルム (0.5 容量%) について測定した生成定数は $10^{3.75}$ (20℃) で、溶解度測定から求めた値より僅かに大きかった。

第3章 クロロホルム抽出系において生成するウラニルオキシン錯体

オキシנקロロホルム溶液を用いてウラニルを抽出する時は、これまで $\text{UO}_2 \text{Ox}_2$ として抽出されると考えられてきた。第1章の結果から判断する限りでは、有機相での 1 : 2 錯体の存在はかなり疑わしいものである。

ウラニルのオキシנקロロホルム溶液による分配曲線をオキシン濃度 0.01 から 0.1 M の範囲で求めた。pH 5 以下では分配曲線はウラン濃度に依存しなかった。(ウランは最初 1 : 3 錯体としてクロロホルムにそれぞれ、 1.42×10^{-5} M と 1.42×10^{-6} M に溶解した) 半抽出 pH, pH₅₀ 値はオキシנקロロホルム溶液初濃度 0.01, 0.03, 0.1 M についてそれぞれ、2.61, 3.02, 3.56 と求められた。pH 3 付近では $\Delta \log \text{Du} / \Delta \log [\text{HOx}]_i$ (Du = 有機相の全ウラニル濃度 / 水相の全ウラニル濃度) が約 3 であることから有機相の化学種は $\text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{HOx}$ の組成を有するものと推定し、分配は $\text{UO}_2^{2+} + 3 \text{Ox}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{HOx} (\text{org})$ の反応式に従うことを明らかにした。即ち、 $\log \text{Du} + \text{pH}$ を pOx に対してプロットしたところ、上記三種のオキシン初濃度について、極限勾配 - 3 を有する一つの曲線を得て、 $[\text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{HOx}]_0 / [\text{UO}_2^{2+}] [\text{Ox}^-]^3 [\text{H}^+] = 10^{36.18}$ (20℃) を得た。

pH 9 以上では、ウランの分配曲線は pH の上昇とともに減少する。分配比はウラン濃度が大きくなると多少大きくなる傾向が見られた。分配曲線の勾配は - 1 で、pH 11 における $\Delta \log \text{Du} / \Delta \log [\text{HOx}]_i$ は約 1 であることから、アルカリ領域における分配は、 $\text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{OH}^- + 2\text{H}^+ + \text{Ox}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{HOx} (\text{org})$ の反応式で示されることを明らかにした。即ち、 $\log \text{Du} + \text{pOx}$ を pH に対してプロットしたところ、三種のオキシン濃度について、極限勾配 - 2 の曲線が得られて $[\text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{HOx}]_0 / [\text{UO}_2 \text{Ox}_2 \text{OH}^-] [\text{H}^+]^2 [\text{Ox}^-] = 10^{25.40}$ (20℃) を得た。

第4章 クロロホルム抽出系において生成する亜鉛オキシシ錯体

オキシシを用いて亜鉛を抽出できるかどうかについては現在でも必ずしも明らかではない。予備実験によつて、適当なオキシシ濃度とpH調節によれば、亜鉛をオキシシクロロホルム溶液に抽出するとは比較的容易であることがわかった。そこで亜鉛-65をトレーサーとして亜鉛($5.66 \times 10^{-5} \text{ M}$)の分配挙動を20℃で調べた。

0.1 Mオキシシクロロホルム溶液では、pH 4から6.5までの範囲で定量的に抽出され、吸光度も一定であった。0.03 M以下のオキシシクロロホルム溶液では亜鉛が定量的に抽出されるpH範囲はほとんどなかった。pH 6.5以上では、両相の界面に沈殿が現われ、有機相の吸光度は著しく小さくなった。有機相にn-ブチルアミンを加えると有機相の吸光度はpH 6以下ではあまり変化しないが、それ以上のpHでは吸光度が増大し、特にpH 8から11の間で吸光度は一定となった。有機相中の亜鉛オキシシ錯体の吸収スペクトルは、pHが低い時はn-ブチルアミンの有無に無関係であった。

オキシシクロロホルム溶液による亜鉛抽出の半抽出pHは、オキシシ初濃度0.1, 0.03, 0.01 Mについてそれぞれ3.36, 4.44, 5.31となった。pH 6以下の亜鉛の分配について、 $\log D_{Zn} - 2 \log [HOx]_0$ を pOx に対してプロットしたところ、三種類のオキシシ濃度についての実験値は一つの曲線にのった。この結果、亜鉛の分配は、 $D_{Zn} = \{ [ZnOx_2 \cdot 2HOx] / ([Zn^{2+}] + [ZnOx^+] + [ZnOx_2]) \}$ で示された。“Curve fitting”法を用いて錯体の分配に関する平衡定数を求めた。 $[ZnOx^+] / ([Zn^{2+}][Ox^-]) = 10^{8.85}$, $[ZnOx_2] / ([Zn^{2+}][Ox^-]^2) = 10^{17.10}$, $[ZnOx_2 \cdot 2HOx]_0 / ([ZnOx_2][HOx]_0^2) = 5.00$ (20℃)。アルカリ領域で、有機相にn-ブチルアミンを加えた場合、亜鉛の分配比は比較的複雑な挙動を示すが、基本的には、 $D_{Zn} = [ZnOx_2 \cdot C_4H_9NH_2]_0 / [ZnOx_3^-]$ の関係式で示されると思われる。

第5章 クロロホルム抽出系において生成するニッケルオキシシ錯体

オキシシを用いてのニッケルの抽出吸光度定量法は、良い方法の一つとして知られているが、抽出されるニッケル錯体の組成は必ずしも良くわかっていない。抽出錯体について更に詳しい検討を試みた。

ニッケルを抽出した有機相の吸光度(400 nm)は、例えば初濃度0.01 Mのオキシシクロロホルム溶液を用いた場合、pHの上昇とともにpH 2.5から立ち上り、pH 4付近から6まででは一定値となるが、更にpHが上ると再び上昇し、pH 9で極大となり減少した。一方、ニッケルはpH 4から9の間で定量的に抽出された。有機相に抽出されたニッケルオキシシ錯体の吸収スペクトルは、抽出時の水相が酸性の場合とアルカリ性の場合とは明らかに異り、前者にくらべて後者の吸光度は全測定波長にわたって高い値を示した。

ニッケルの分配曲線は、水溶液のニッケル初濃度が $9.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ と $7.64 \times 10^{-5} \text{ M}$ の場合とは異っていた。分配曲線は水溶液のニッケル初濃度 10^{-5} M 以下では実験誤差の範囲内では変らなかった。pH 3付近における $\Delta \log D_{Ni} / \Delta \log [HOx]_i$ は約3であったことから抽出錯体は

NiOx_2HOx であると推定した。更にニッケルの分配比について、 $\log D_{\text{Ni}} - \log [\text{HOx}]_i$ (D_{Ni} = 有機相の全ニッケル濃度 / 水相の全ニッケル濃度) を $p\text{Ox}$ に対してプロットしたところ、三種のオキシクロロホルム溶液を用いた場合についての実験値が一つの曲線に乗ることが認められた。その結果ニッケルの分配比は $D_{\text{Ni}} = [\text{NiOx}_2\text{HOx}]_o / ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOx}^+] + [\text{NiOx}_2])$ で示されることを結論した。"Curve fitting method" を用いて、 $[\text{NiOx}^+] / ([\text{Ni}^{2+}][\text{Ox}^-] = 10^{9.90}$, $[\text{NiOx}_2] / ([\text{Ni}^{2+}][\text{Ox}^-]^2) = 10^{10.20}$, $[\text{NiOx}_2\text{HOx}]_o / [\text{NiOx}_2\text{HOx}]_o = 10^{5.00}$ (20℃) を求めた。高 $p\text{H}$ 域 ($p\text{H} > 6$) でも $\log D_{\text{Ni}} - \log [\text{HOx}]_i$ を $p\text{Ox}$ に対してプロットしたところ、一つの曲線が得られたことから、ニッケルの分配比は、 $D_{\text{Ni}} = [\text{NiOx}_2\text{HOx}]_o / ([\text{NiOx}_2] + [\text{NiOx}_3^-])$ で示された。ニッケルの分配曲線から $[\text{NiOx}_3^-] / ([\text{Ni}^{2+}][\text{Ox}^-]^3) = 10^{26.80}$ (20℃) を得た。

第6章 クロロホルム抽出系において生成するコバルト(II)オキシニ錯体

オキシニ抽出吸光度法によるコバルトの定量法は必ずしも良い方法ではないが、コバルトの抽出挙動は、その酸化状態、抽出錯体の組成等に関して興味ある問題を含んでいる。本章ではこれらの問題について詳細な研究を行った。

オキシニクロロホルム溶液に抽出されたコバルトオキシニ錯体の吸光度 (410 nm) はニッケルの場合とよく似て、コバルトの定量的抽出 $p\text{H}$ 範囲の $p\text{H}$ 5.5 以下と以上では明らかに異っていた。抽出錯体の吸収スペクトルから有機相に二種のコバルト(II)錯体の存在を結論した。コバルトをアルカリ性水溶液から抽出した場合、比較的低濃度のオキシニクロロホルム溶液を用いたり、水相に過酸化水素を加えると、コバルト(II)錯体が抽出された。また、オキシニ濃度が大きくても水相のコバルト濃度が小さい ($2 \times 10^{-7}\text{M}$) とより酸化され易かった。抽出されたコバルト(II)錯体は酸性 ($p\text{H}$ 約 4) の EDTA 水溶液と振りまぜると、定量的に水相に逆抽出されたが、コバルト(II)錯体は逆抽出されなかった。

コバルト(II)の分配曲線を水相のコバルト初濃度 $2.0 \times 10^{-7}\text{M}$ と $7.20 \times 10^{-5}\text{M}$ について求めた。分配比はコバルト濃度が大きい方が大きかった。このことから抽出錯体の会合が推定されたが、アルカリ側では、 $7.20 \times 10^{-5}\text{M}$ コバルトの場合は錯体の二分子会合が推定された。低濃度コバルトの場合のコバルトの分配曲線から $p\text{H}$ を求め、オキシニクロロホルム溶液初濃度 0.2, 0.1, 0.05M についてそれぞれ 3.02, 3.47, 3.87 を得た。 $\Delta \log D_{\text{Co}} / \Delta \log [\text{HOx}]_i$ は $p\text{H}$ 約 3 では 3 であったので、抽出種は CoOx_2HOx であると考えた。 $\log D_{\text{Co}} - \log [\text{HOx}]_o$ を $p\text{Ox}$ に対してプロットしたところ、三種のオキシニクロロホルム溶液についての実験値がすべて一つの曲線に乗ることを見出し、コバルトの抽出は、 $D_{\text{Co}} = [\text{CoOx}_2\text{HOx}]_o / ([\text{Co}^{2+}] + [\text{CoOx}^+] + [\text{CoOx}_2] + [\text{CoOx}_3^-])$ で示されることを結論した。"Curve fitting method" を用いて、抽出に関する平衡定数を求めた。 $[\text{CoOx}^+] / [\text{Co}^{2+}][\text{Ox}^-] = 10^{9.06}$, $[\text{CoOx}_2] / [\text{Co}^{2+}][\text{Ox}^-] = 10^{17.52}$, $[\text{CoOx}_2\text{HOx}]_o / [\text{CoOx}_2][\text{HOx}]_o = 10^{3.53}$ (20℃)。

第7章 結 語

クロロホルム溶液に関するウラニルオキシ錯体には、 UO_2Ox_2 ， $\text{UO}_2\text{Ox}_2\text{HOx}$ ， $\text{UO}_2\text{Ox}_2\text{2HOx}$ ， $(\text{UO}_2\text{Ox}_2)_2\text{HOx}$ 等がある。これらの錯体のうちウラニルとオキシンの結合比が1：3のものが最も安定であるが，その他の錯体は多かれ少なかれ不安定である。このことは，ウラニルオキシ錯体の抽出分配系のような水の存在する系においては有機相には1：3錯体が存在するという結論と対応するものである。

亜鉛，ニッケル，コバルト(Ⅱ)を高濃度（例えば0.1 M）のオキシクロロホルム溶液を用いて水溶液から抽出すると，それぞれ， $\text{ZnOx}_2\text{2HOx}$ ， NiOx_2HOx ， CoOx_2HOx の組成で有機相に抽出される。ウラニルを含むこれらの金属イオンの分配比は水相のpHが高くなると減少するが，これはウラニルの場合は加水分解がその原因であるのに対し，ニッケル，コバルトの場合は1：3陰イオン錯体の生成がその原因である。亜鉛の場合には水相のpH 6以上では全く抽出されないが，この原因はこれまでの錯体の単純な水和説では説明されない。オキシシンによる亜鉛，ニッケル，コバルト(Ⅱ)の抽出分配において水相のpH 6～7付近に分配に関する一つの境界がある。即ち，亜鉛はこの境界より高いpHでは抽出されず，ニッケル，コバルト(Ⅱ)ではこの境界をはさんで有機相中の錯体の吸収スペクトルが著しく変化する。亜鉛の場合については現在のところその現象は解釈困難である。ニッケル，コバルト(Ⅱ)については，おそらく有機相中の錯体の会合状態の変化によると思われる。ウラニルの場合はこのような現象が見られないのは不思議であるがオキシシン付加ウラニルオキシ錯体の場合の付加しているオキシシンがトリウム，スカンジウム等のそれと著しく異っているといわれていることと関係があるのかもしれない。

論文審査結果の要旨

オキシクロロホルム溶液は種々の金属イオンの抽出に用いられており、それについて金属は単純なキレート組成で抽出されると多くの報告は結論しているが、本研究では単純なキレート組成で抽出されるのではなくオキシンの付加した錯体として抽出されることを明かにした。すなわちウラニルオキシン錯体には一般に知られている 1 : 3 ; 1 : 2 錯体のほかに 2 : 5 ; 1 : 4 錯体の存在が吸収スペクトルの測定から明かにされ、その内 1 : 3 錯体が最も安定で、水の存在する抽出分配系においては有機相中では 1 : 3 錯体として存在すると結論した。又亜鉛、ニッケルおよびコバルト(Ⅱ)も同様に抽出分配系においてはオキシン付加錯体として存在することを明かにした。

以上本研究は精密な実験とその結果の注意深い解析から従来経験的にしか理解されていなかったウラニルほかのオキシクロロホルム溶液抽出系においてウラニルほかの挙動を詳細に明かにしておりこの分野の研究に寄与するところ大である。

よって審査員一同は本論文を理学博士学位論文として合格と認めた。